

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008681223

WPI Acc No: 1991-185243/199125

XRAM Acc No: C91-080205

XRFX Acc No: N91-141924

Improving action of phenolic novolak resin rubber curing agents - esp.  
resorcinol-polyformaldehyde resins, by aralkylating at least some of the  
phenolic moieties with a styrenic monomer

Patent Assignee: INDSPEC CHEM CORP (INDS-N); INDSPEC CHEMICAL CO  
(INDS-N)

Inventor: DURAIRAJ B; HOOD R T; LAMARS R M; PETERSON A; DURAIRAJ R B;  
LAMARS P M

Number of Countries: 015 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 5021522	A	19910604	US 90482704	A	19900221	199125 B
EP 443792	A	19910828	EP 91301255	A	19910218	199135
CA 2036483	A	19910822				199145
JP 4339844	A	19921126	JP 9149180	A	19910220	199302
EP 443792	A3	19920520	EP 91301255	A	19910218	199331
JP 95057831	B2	19950621	JP 9149180	A	19910220	199529
EP 443792	B1	19951018	EP 91301255	A	19910218	199546
DE 69113831	E	19951123	DE 613831	A	19910218	199601
			EP 91301255	A	19910218	
ES 2078433	T3	19951216	EP 91301255	A	19910218	199606
CA 2036483	C	19990824	CA 2036483	A	19910215	200001

Priority Applications (No Type Date): US 90482704 A 19900221; US 88214325 A  
19880701

Cited Patents: SR.Pub; EP 419741; EP 440036; EP 79718; FR 2205541; EP 79718

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
CA 2036483	C	E	C08L-007/00	
EP 443792	A			

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

JP 4339844 A 14 C08L-021/00

JP 95057831 B2 13 C08L-021/00 Based on patent JP 4339844

EP 443792 B1 E 23 C08L-021/00

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

DE 69113831 E C08L-021/00 Based on patent EP 443792

ES 2078433 T3 C08L-021/00 Based on patent EP 443792

Abstract (Basic): US 5021522 A

Vulcanisable rubber compsns. comprising (I) natural and/or synthetic rubber, (II) a methylene donor cpd. (I) which generates formaldehyde on heating, and (III) a phenolic novolak resin type methylene acceptor cpd. (II) are improved by using a (II) having at least a portion (pref. 14-100 and esp. 25-75 mole%) of the phenolic cpd. (IIa) aralkylated with one or more cpds. (IIb) selected from styrene, alpha-and beta-methyl styrenes, p-methylstyrene, alpha-chloro-styrene and vinyl naphthalene.

(I) may be any cpd. that generates  $\text{CH}_2\text{O}$  on heating. Pref. hexamethylene tetramine, and the di- to hexa-methylol melamines opt. etherified or esterified. (II) are obtd. by reacting (IIa), which has been aralkylated with cpd. (IIb), with an aldehyde or ketone selected from formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, butyraldehyde, crotonaldehyde, cinnamaldehyde, benzaldehyde, furfural, acetone and methyl ethyl ketone. (IIa) pref. has formula (IIa'), where  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2, 1\text{-}12\text{C alkyl}, \text{OCOR}_3$  or  $\text{R}_3$  ( $\text{R}_3$  (1-12C alkyl or aryl), or together form a second aryl ring to produce beta-naphthol. Most pref. (IIa) is resorcinol and (IIb) is styrene. The pref. aldehyde is formaldehyde. Mol. ratio resorcinol:  $\text{CH}_2\text{O} = 1:0.7\text{-}0.5$ . Typically (II) contains a water-soluble residue comprising (all wt%) 2-8 resorcinol, 12-20 dihydroxydiphenyl, 25-35 trihydroxydiphenyl, and a balance of higher polymers.

USE/ADVANTAGE - Phenolic novolak resins are typically used in rubber compounding resins, esp. for tyres, to improve both mechanical properties, by acting as thermosetting or vulcanising plasticiser, and adhesion of the tyre cords

Dwg.1/2

Abstract (Equivalent): EP 443792 B

A vulcanizable rubber composition comprising: (I) a rubber component selected from natural rubber, synthetic rubber, or combinations thereof, (II) a methylene donor compound which generates formaldehyde upon heating, and (III) a methylene acceptor compound, characterised in that the methylene acceptor compound is a resorcinol novolak resin or a resorcinol phenol novolak resin in which resorcinol is the major phenolic ingredient, wherein at least ten mole percent of the phenolic groups of the methylene acceptor compound have been aralkylated, either before or after the formation of the novolak resin, with one or more of styrene, alpha-methylstyrene, beta-methylstyrene, p-methyl styrene, alpha-chlorostyrene, divinylbenzene and vinylnaphthalenes.

Dwg.1/2

Title Terms: IMPROVE; ACTION; PHENOLIC; NOVOLAK; RESIN; RUBBER; CURE; AGENT

; RESORCINOL; POLYFORMALDEHYDE; RESIN; PHENOLIC; MOIETY; STYRENE; MONOMER

Derwent Class: A12; A21; A60; A95; P73

International Patent Class (Main): C08L-007/00; C08L-021/00

International Patent Class (Additional): B32B-025/00; C08F-061/00;

C08K-005/3492; C08L-009/00; C08L-061/06; C08L-061/14; C08L-061-14;

D04B-001/00; C08L-021/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-C01B; A08-C09; A08-M01B; A12-T01

Plasdoc Codes (KS): 0004 0009 0011 0034 0037 0206 0209 0218 0224 0114 0183

0228 1276 1277 1359 1365 1367 1377 1381 1383 1496 1503 1510 1517 1531

1545 1559 1566 1737 1778 1857 1987 1994 1999 2002 2020 2043 2064 2152

2155 2176 2178 2198 2217 2235 2299 2300 2301 2302 2307 2315 2316 2561

2572 2628 2635 3252 2826 3297

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03& 032 038 040 043 062 063 07- 075 08- 080 10- 139 140 15- 157

163 178 179 180 181 183 184 185 189 196 213 214 216 217 218 219 220

222 223 224 231 235 239 240 257 262 273 293 299 303 307 308 310 311

314 315 341 344 346 357 359 41& 415 437 44& 473 48- 512 532 536 54&

546 551 560 566 567 573 597 600 609 672 681 689 723

Derwent Registry Numbers: 0122-U; 0760-U; 1520-U; 1725-U; 5063-U; 5085-U;  
5097-U; 5104-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-339844

(43) 公開日 平成4年(1992)11月26日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	L B N	8016-4 J		
C 0 8 K 5/3492	K D M	7167-4 J		
C 0 8 L 61/14	L N A	8215-4 J		

審査請求 有 請求項の数22(全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平3-49180

(22) 出願日 平成3年(1991)2月20日

(31) 優先権主張番号 4 8 2 7 0 4

(32) 優先日 1990年2月21日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 591050903

インドスペック ケミカル コーポレイシ  
ョンI N D S P E C C H E M I C A L C O  
R P O R A T I O Nアメリカ合衆国 15219 ペンシルベニア,  
ピッツバーグ・セブンス アベニュー

411・スウィート 300

(72) 発明者 ラジ ビー, デュレイラジ

アメリカ合衆国 15239 ペンシルベニア,  
ピッツバーグ・ペンブルック コート 10  
-D

(74) 代理人 弁理士 丸山 敏之 (外1名)

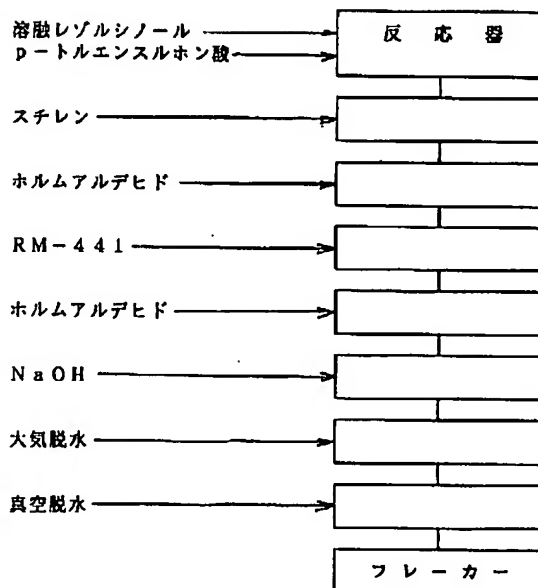
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加硫用ゴム組成物

(57) 【要約】

【目的】 ゴムの配合に使用されるメチレン受容体を改善し、キュアリング後のゴムコンパウンドの機械的特性を改善し、強化物質に対するゴムの粘着性を改善する。

【構成】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体コンパウンド、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体コンパウンドを有するゴム組成物において、フェノールノボラック樹脂の10モル%以上を、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される一種又は二種以上のコンパウンドでアラルキル化又はアラルキレートしている。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体化合物を有するゴム組成物において、フェノールノボラック樹脂を使用し、該樹脂は、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される一種又は二種以上の化合物でアラルキレートしたフェノール基を10モル%以上有していることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

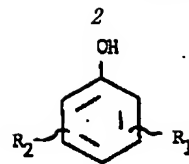
【請求項2】 フェノールノボラック樹脂はフェノール基の25~75モル%がアラルキレートされている請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 フェノールノボラック樹脂はスチレンでアラルキレートしたものである請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 メチレン給体は、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメラミン及びエステル化メチロールメラミンからなる群から選択される請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体化合物を有するゴム組成物であって、該メチレン受容体化合物は化1で表わされる一種又は二種以上のフェノール化合物を反応させて作られ、前記化1中、R1及びR2は、H、OH、NH<sub>2</sub>、1~12炭素原子のアルキル、OCOR3又はOR3からなる群から独立して選択されるものであり、ここで、R3は1~12炭素原子のアルキル基又はアリール基であり、又はR1及びR2が第2のアリール環を形成する場合、化1の化合物はアルデヒド又はケトンに有するペタナフトールであって、アルデヒド又はケトンは、ホルムアルデヒド、メチルホルムアセト、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、クロタンアルデヒド、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、アセトン及びメチルエチルケトンからなる群から選択されるようにしたゴム組成物において、化1のフェノール化合物の少なくとも10モル%は、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される一種又は二種以上の化合物でアラルキレートしたことを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【化1】



【請求項6】 フェノールノボラック樹脂はフェノール基の25~75モル%がアラルキレートされている請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 フェノールノボラック樹脂はスチレンでアラルキレートしている請求項5に記載の組成物。

【請求項8】 メチレン給体は、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメラミン及びエステル化メチロールメラミンからなる群から選択される請求項5に記載の組成物。

【請求項9】 フェノール化合物は、アルデヒド又はケトンとの反応前にアラルキレートされる請求項5に記載の組成物。

【請求項10】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)レゾルシノールホルムアルデヒド又はフェノールレゾルシノールホルムアルデヒドノボラック樹脂を有するメチレン受容体化合物を有するゴム組成物において、フェノール又はレゾルシノールの10モル%以上が、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される一種又は二種以上の化合物でアラルキレートしていることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【請求項11】 フェノール又はレゾルシノールの25~75モル%がアラルキレートされている請求項10に記載の組成物。

【請求項12】 フェノール又はレゾルシノールはスチレンでアラルキレートしたものである請求項10に記載の組成物。

【請求項13】 フェノール又はレゾルシノールは、ホルムアルデヒドとの反応前にアラルキレートされてノボラック樹脂を形成する請求項10に記載の組成物。

【請求項14】 メチレン給体は、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメラミン及びエステル化メチロールメラミンからなる群から選択される請求項10に記載の組成物。

【請求項15】 ノボラック樹脂は、RM-441を含んでいる請求項10に記載の組成物。

【請求項16】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)レゾルシノールホルムアルデヒドノボラック樹脂を有するメチレン受容体化合物を有するゴム組成物において、10モル%以上のレゾルシノールが、スチレ

ン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、  
p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニ  
ルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択さ  
れる一種又は二種以上のコンパウンドでアラルキレート  
されていることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【請求項17】 レゾルシノールの25~75モル%はアラ  
ルキレートされている請求項16に記載の組成物。

【請求項18】 レゾルシノールはスチレンでアラルキ  
レートしたものである請求項16に記載の組成物。

【請求項19】 レゾルシノールは、ホルムアルデヒド 10  
との反応前にスチレンでアラルキレートされてノボラ  
ック樹脂を形成する請求項10に記載の組成物。

【請求項20】 レゾルシノールホルムアルデヒドノボ  
ラック樹脂は、ホルムアルデヒドに対するレゾルシノ  
ールのモル比は、1:0.7乃至1:0.5の範囲である請求項  
16に記載の組成物。

【請求項21】 メチレン給体は、ヘキサメチレンテ  
トラミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメ  
ラミン及びエステル化メチロールメラミンからなる群か  
ら選択される請求項16に記載の組成物。

【請求項22】 ノボラック樹脂は、RM-441を含んでい  
る請求項16に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアラルキル置換の(aralk  
yl substituted)フェノールノボラック樹脂に関し、よ  
り具体的には、機械特性及びタイヤコードのゴム粘着力  
(rubber adhesion)を改善するために、ゴム配合樹脂(ru  
bber compounding resins)に使用されるアラルキル置換  
フェノールノボラック樹脂に関する。

【0002】

【従来技術の説明】自動車タイヤの如き強化ゴム製品の  
製造においては、ゴムと強化物質(reinforcing materia  
l)の間で良好な粘着力又は付着力を有することが重要で  
ある。強化物質に対するゴムの粘着力は、強化物質を有  
る粘着性物質(adhesives)で前処理することにより促進  
される。これは満足すべき結果が得られるため、種々の  
反応化学剤を配合する際、ゴムの中に入れて、加硫工程  
中、強化物質とゴムの粘着力を向上させることが行なわ  
れる。このように配合剤を用いて粘着力を付与する方法 40  
は、強化物質を粘着性物質で前処理するかどうかとは関  
係なしに実施されている。

【0003】前述した従来の方法は、加硫(vulcanizati  
on)工程前に、2つの部分からなる粘着系をゴムの中で  
配合する工程を有している。一方の粘着系は、加熱時に  
ホルムアルデヒドを生成するメチレン給体(methylene d  
onor)コンパウンドである。他方の粘着系は、メチレン  
受容体(methylene acceptor)コンパウンドである。加硫  
工程中、メチレン給体は、加熱されるとホルムアルデヒ  
ドを放出し、メチレン受容体はホルムアルデヒド、ゴム 50

及び強化物質と反応し、強化物質に対するゴムの粘着力  
を大きくする。さらに、メチレン給体とメチレン受容体  
の選択を適切に行なうことにより、最終製品のその他多  
くの特性を向上させることができる。メチレン給体とメ  
チレン受容体はゴムの中に配合され、強化ゴム製品の製  
造工程に大きな影響を及ぼす。

【0004】メチレン給体コンパウンドは、加熱時にホル  
ムアルデヒドを生成するコンパウンドである。最も一般  
的に使用されているコンパウンドの例として、ヘキサ  
メチレントトラミン及び種々のメチロールメラミンを挙  
げることができる。その他にも、適当なメチレン給体コ  
ンパウンドを用いることができる。なお、メチレン給体  
コンパウンドの例が米国特許第3751331号に記載されて  
いる。

【0005】メチレン受容体コンパウンドにも多くの種  
類のものが市販され、それなりに商業的な成功を収めて  
いる。最も一般的に使用されているメチレン受容体の例  
として、レゾルシノール、レゾルシノールホルムアルデ  
ヒドノボラック樹脂、フェノールホルムアルデヒドノボ  
ラック樹脂、及びフェノールレゾルシノールホルムアル  
デヒドノボラック樹脂を挙げることができる。これらの  
メチレン受容体コンパウンドはすべて強化物質に対する  
ゴムの粘着性を向上させるが、一方では大きな欠点を有  
している。

【0006】前述したように、ゴム配合産業において、  
メチレン受容体としてレゾルシノール、レゾルシノール  
ホルムアルデヒドノボラック樹脂及びレゾルシノールフ  
ェノールホルムアルデヒドノボラック樹脂が使用されて  
きた。これらレゾルシノール含有コンパウンドは、粘着  
性促進剤としてだけでなく、熱硬化性又は加硫可塑剤と  
しても良好であるため、ゴム配合物質として有用であ  
る。

【0007】レゾルシノール及びレゾルシノール含有樹  
脂の熱硬化性特性によって、キュアリングにより、硬度  
が高く、耐摩耗性にすぐれ、時効抵抗性が改善された加  
硫ゴム製品(vulcanizate)を作ることができる。加硫ゴ  
ム製品は良好な溶解作用及び油抵抗性を有し、堅く(sti  
ff)で、キュアリング後のゴム(cured rubber)の仕上げ  
も改善される。すぐれた粘着性と可塑性を組み合わせる  
ことによって、レゾルシノール含有メチレン受容体を望  
ましいコンパウンドにすることができる。さらに、可塑  
剤として、レゾルシノール含有コンパウンドは、ゴムコ  
ンパウンドの加工性を容易にし、負荷(load)を高  
め、押出し特性(extrusion)を改善することができる。  
レゾルシノール及びレゾルシノール含有ノボラック樹脂  
は粘着性、機械的性質及び加工性を改善することができ  
るが、必ず欠点を有している。例えば、レゾルシノール  
含有メチレン受容体は発煙し、吸湿性を有するため、ゴ  
ムの配合(compounding)及び取扱いにおいて不都合を生  
じる。

【0008】これらの不都合を解消するために、改質されたレゾルシノール誘導体の開発が進められており、バンバリー(Banbury)温度にてレゾルシノールの如き揮発性物質を生成せず、吸湿性を有さず、ブルーム(bloom)を生じないコンパウンドも幾つか提案されている。

【0009】米国特許第4889891号は、アルキル置換のレゾルシノールホルムアルデヒドノボラックを開示している。米国特許第4605696号は、レゾルシノールモノエステル、特にレゾルシノールモノベンゾエートの使用を開示している。米国特許第4892908号は、ベンゾイルレゾルシノールの如きレゾルシノールのケト誘導体の使用を開示している。

【0010】これらのレゾルシノール含有メチレン受容体は有用であるけれども、メチレン受容体コンパウンドの改善が常に必要とされる。特に、広範囲にわたる所望の特性を備えるメチレン受容体コンパウンドが要請される。

【0011】本発明は、ゴム配合工程に使用されるメチレン受容体を改良し、かかる改良されたメチレン受容体を提供することを目的とする。より具体的には、アラルキル化即ちアラルキレートしたノボラック樹脂に基づいてメチレン受容体を改良することを目的とする。

#### 【0012】

【発明の要旨】本発明は、加硫できるゴム組成物、即ち加硫用ゴム組成物(vulcanizable rubber composition)の特性は、アラルキル化又はアラルキレートしたフェノールノボラック樹脂、特にアラルキレートしたレゾルシノールノボラック樹脂をメチレン受容体として用いることにより達成されるという知見に基づくものである。本発明の改良された加硫用ゴム組成物は、(1)天然ゴム及び合成ゴムから選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体コンパウンド、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体コンパウンドを有している。改良されたフェノールノボラックメチレン受容体は、フェノール基(phenolic group)の10モル%以上を、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される一種又は二種以上のコンパウンドでアルキレートしたものである。本発明は、更にメチレン給体-メチレン受容体促進系において、前述したメチレン受容体を用いて、強化物質に対するゴムの粘着性を改善する方法を提供することを目的とする。

【0013】本発明のゴム成分は、天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの何れでもよい。合成ゴムの例として、スチレンブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、アクリロニトリルブタジエンスチレン、ポリクロロブレン、イソブチレン及びエチレンプロピレンを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0014】本発明の加硫用ゴム組成物は、かかる組成物に使用される通常の添加剤を一種又は二種以上を含むことができる。かかる添加剤の例として、カーボンブラック、コバルト塩、ステアリン酸、シリカ、ケイ酸、イオウ、酸化亜鉛、酸化防止剤及び軟化油(softening oil)を挙げることができる。

【0015】本発明は、ゴムを強化物質に粘着させる組成物及び方法の改良に関するものである。強化物質は、必要に応じて、粘着剤等で予め反応させたり、コーティングしておいてもよい。本発明は、強化物質を粘着性物質で予めコーティング又は反応させているかどうかとは無関係に適用することができる。適当な強化物質の例として、ナイロン、レーヨン、ポリエステル、ポリアミド、ファイバークラス、スチール、真鍮めっきスチール及び亜鉛めっきスチールを挙げることができる。

【0016】本発明のメチレン給体成分は、加硫工程中、加熱によってホルムアルデヒドを生成するものであればどんなコンパウンドでもよい。かかるコンパウンドの例が米国特許第3751331号に記載されている。望ましいメチレン給体コンパウンドとして、ヘキサメチレントラミン、ジメチロールメラミン乃至ヘキサメチロールメラミンを挙げることができる。メチロールメラミンは全部又は一部がエーテル化又はエステル化させることもできる。例えば、ヘキサメトキシ-メチロールメラミンの如きである。メチレン給体はゴム100部に対して、通常は約0.5乃至15部の濃度であり、望ましい範囲は、ゴム100部に対して0.5乃至10部である。メチレン受容体に対するメチレン給体の比率は、通常の場合、1:10乃至10:1である。

【0017】ゴム成分、添加剤、強化物質及びメチレン給体コンパウンドは、従来から使用されているのと同じものを使用することができることに注目すべきである。更に、組成物の加硫方法も従来の方と同一である。本発明はメチレン受容体を改良したものである。

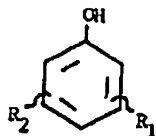
【0018】本発明のメチレン受容体は、フェノール基の少なくとも10モル%以上を、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンからなる群から選択される一種又は二種以上のコンパウンドでアルキレートしたフェノールノボラック樹脂である。

【0019】本発明のフェノールノボラック樹脂は、一般式として、化2で表わされるコンパウンドから選択される一種又は二種以上のフェノール組成物を反応させて作られるもので、前記化2中、R1及びR2は、H、OH、NH<sub>2</sub>、1~12炭素原子のアルキル、OCOR3又はOR3からなる群から独立して選択されるものであり、ここで、R3は1~12炭素原子のアルキル又はアリール基である。又は、R1及びR2が第2のアリール環(aryl ring)を表わす場合、化2のコンパウンドは、一種又は



二種以上のアルデヒドコンパウンド又はケトンコンパウンドを有するベーターナフトールであって、前記コンパウンドは、ホルムアルデヒド、メチルホルムアセラル(methyl formal)、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブートルアルデヒド(butraldehyde)、クロタンアルデヒド、シンナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、アセトン及びメチルエチルケトンからなる群から選択される。

【化2】



【0020】本発明の望ましい実施例において、ノボラック樹脂は、レゾルシノールノボラック樹脂又はレゾルシノールフェノールノボラック樹脂であり、レゾルシノールは主要なフェノール型成分である。望ましい実施例では、ノボラック樹脂を製造する際、ホルムアルデヒド、又はパラホルムアルデヒド又はトリオキサン(trioxane)の如きホルムアルデヒドの同等物を、反応剤として用いることもできる。さらに又、レゾルシノール及びレゾルシノールスチルボトム(resorcinol still bottoms)の混合物(ブレンド)を用いてノボラック樹脂を作ることができる。

【0021】フェノールノボラック樹脂は、フェノール基の10モル%以上を、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンからなる群から選択される一種又は二種以上のコンパウンドでアラルキル化又はアラルキレートしたものでなければならない。フェノールノボラック樹脂は、フェノール基の10乃至100モル%をアラルキル化又はアラルキレートすることができる。更にまた、幾つかのフェノール基に2つのアラルキル基(aralkyl groups)を有することも可能である。フェノール基の約25乃至75モル%をアラルキル化し、フェノール基はモノアラルキル化(mono-aralkylated)のものが望ましい。アラルキル基の数量は、最終製品に所望され特性によって決められる。例えば、アラルキル基の量が多くなればなる程、不合格レベルの軟化点は低くなる。アラルキレート量は、軟化点が80~150℃、望ましくは80~120℃の範囲となるように選定される。アラルキレート量の選定は、更にまた、強化物質に対するゴムの粘着力の他に、ノボラック樹脂とメチレン給体との反応性、ノボラック樹脂とゴムの二重結合(double bonds)との反応性、発煙(fuming)量、ブルーム量、加硫製品特性、即ち堅さ(stiffness)等が最大となるように行なわれる。

【0022】アラルキル基は、フェノールノボラック樹

脂が作られた後、フェノールノボラック樹脂に反応させてもよい。或はまた、化2のフェノールコンパウンドをまず最初にアラルキレートした後、単独でまたは追加のフェノールコンパウンドを用いて、ケトン又はアルデヒドと反応させてもよい。更にまた、フェノールコンパウンドをアルデヒド又はケトンと反応させ、フェノールコンパウンドの一部又は全部を同時にアラルキレートすることもできる。まず最初にフェノールコンパウンドをアラルキル化し、次にアラルキル化したフェノールコンパウンド及び追加のフェノールコンパウンドを、アルデヒド又はケトンと反応させることが望ましい。

【0023】アラルキル化は、化2のフェノールコンパウンド又はフェノールノボラック樹脂を、所望量のオレフィンと反応させることによって行なうことができる。フェノール基と不飽和炭化水素の反応は、溶剤の存在下又は不存在下に行なうことができる。溶剤を用いることが有利な場合が時々ある。適当な溶剤として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アルキルアルコール及びアセトンを挙げるができる。

【0024】不飽和アリール含有炭化水素及びフェノール基の反応を商業的規模で可能ならしめるには、触媒を作用させねばならない。適当な触媒の例として、フリーデルクラフツ(Friedel Crafts)触媒又は酸触媒を挙げるができる。酸触媒として、アルキルスルホン酸及びアリールスルホン酸を挙げることができ、これらの酸に、ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸及びメタンスルホン酸が含まれる。望ましい触媒として、アリールスルホン酸触媒が挙げられる。触媒量は、フェノールコンパウンド100部に対して、0.01~10部の範囲が望ましい。アラルキレート(aralkylation)は、一般的に、50~180℃の温度にて行なわれる。

【0025】本発明のノボラック樹脂を作るために、フェノール樹脂をアルデヒド又はケトンと反応させる。この反応は、フェノールコンパウンドがアラルキレートされる前又は後に生じることができる。反応はアラルキル化の後に生じることが望ましい。アルデヒド又はケトンのフェノールコンパウンドに対するモル比は、約0.5:1乃至1:1の範囲で変動してもよい。アルデヒド又はケトンとフェノールコンパウンドのモル比は、約0.5:1乃至0.7:1の範囲が望ましい。

【0026】フェノールコンパウンドとアルデヒド又はケトンとの縮合(condensation)反応は、触媒なしで行なうことができるし、触媒の存在下で行なってもよい。なお、反応は従来の酸触媒の存在下で行なうことが望ましい。望ましい触媒を含む適当な酸の例は上記した通りである。反応は、50~200℃の温度で行なうことが望ましい。必要に応じて、溶剤を使用してもよく、適当な溶剤はすでに記載した通りである。

【0027】アラルキル化又はアラルキレートしたフェ

ノールノボラックコンパウンドが、従来の加硫用ゴム組成物のメチレン受容体コンパウンドとして用いられる。アラルキル化したフェノールノボラック樹脂の量は、ゴムの100重量部に対して、0.5~10重量部である。望ましい量は1乃至5重量部である。加硫できるゴム組成物は、かかる組成物に対して従来より行なわれている製造及び使用方法と同じ要領にて作られ、使用される。

【0028】本発明のレゾルシノール及びスチレンから望ましいアラルキル化フェノールノボラック樹脂を作るには、約120℃の温度の酸触媒の存在下にて、スチレン0.25~0.75モルに対してレゾルシノール1モルの割合で反応させて行なう。その後、モル比0.5~0.7のホルムアルデヒドを添加し、約100℃の温度で反応させた後、反応生成物を脱水する。

【0029】望ましいコンパウンドを作る他の方法として、約100℃の温度にて、ホルムアルデヒド0.5~0.7モルに対し、レゾルシノール1モルのモル比でレゾルシノールとホルムアルデヒドを反応させる。反応生成物は次に140℃の大気圧下にて脱水させる。次にモル比0.25~0.75のスチレンを添加し、140~150℃の温度で反応を完了させる。両反応ともに、適当な酸触媒の存在下にて行なう。

【0030】図1を参照すると、本発明の樹脂を作る1つの方法を示しており、まず、反応器(reactor)に溶融状態のレゾルシノールと酸触媒を投入する。レゾルシノールと触媒を10分間混合した後、120~140℃の温度に維持しながら、スチレンを3/4乃至1-3/4時間、流れ方向(streamwise)に添加する。全てのスチレンの添加が終わると、温度を120~140℃で1/2時間保持する。

【0031】次に、反応器の流れ方向に、ホルムアルデヒドを2乃至2-1/2時間かけて添加する。反応は発熱反応であり、温度はホルムアルデヒドの添加量によってコントロールされる。反応器の温度は100~120℃の温度に維持することが望ましく、135℃を超えないようにする。全てのホルムアルデヒドを添加し終わると、混合物を15分間環流(reflux)させる。

【0032】その後、RM-441として市販されているレゾルシノールのスチル残留物(resorcinol still residue)の80%溶液を、混合物の温度を80~100℃の温度で維持しながら、1/4~1/2時間かけて、反応器に添加することが望ましい。使用したレゾルシノールの各モルに対して、この溶液約27グラムを使用することが望ましい。RM-441は、アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグのインドスベックケミカルコーポレーション製である。

【0033】次に、反応混合物を95~100℃に維持しながら、ホルムアルデヒドの残部を更に1/2時間流れ方向に添加する。全てのホルムアルデヒドの添加が終わってから、混合物を15分間環流させる。使用したレゾルシノール1モルに対し、約0.08モルの水酸化ナトリウムを反

応器に入れる。次に、温度が145℃に達するまで、大気蒸留(atmospheric distillation)を実施する。釜容器(kettle)を真空状態にする。真空度が進むにつれて、温度が降下し、樹脂は発泡(foam)する。真空速度をコントロールし、温度が125℃以下に降下しないように、また樹脂が蒸気ライン中に発泡しないように留意する。発泡作用がおさまると、真空度を更に高め、少なくとも95%又は715mmHgのほぼ完全な真空状態が維持されるようにする。余りに速く吸引しすぎると、樹脂が蒸気ヘッダー及びコンデンサーの中に引き込まれ、コンデンサーが詰ってしまう。温度が160℃に達すると、真空状態を解除して、釜容器を空にする。その後、出来上がった樹脂をフレーカーに運び、1/8~1/4インチのフレークにする。或はまた、小片に粉碎するか、又は約1/4インチの小片に砕く。

【0034】図2を参照すると、本発明の樹脂は、まず最初に水及びレゾルシノールを反応器に入れることによって作ることもできる。攪拌器を用いて、必要に応じ、レゾルシノールの添加を停止し、水とレゾルシノールを混合させる。もし、攪拌器の負荷が大きい場合、攪拌器に熱を加えてもよいが、混合物の温度が100℃を超えないように注意する。レゾルシノールのスチル残留物の80%溶液を反応器に加え、混合物を100~120℃まで加熱する。

【0035】37%のホルムアルデヒド溶液を、更に2乃至2-1/2時間、混合物に添加する。反応は発熱反応であり、ホルムアルデヒドの添加速度によってコントロールする。反応器の温度は135℃を超えないように留意する。

【0036】ホルムアルデヒドは2回に分けて増量する。第1回目のホルムアルデヒドの全部を反応器に添加し終わると、10~15分間混合し、試料を取り出して粘度を調べる。泡(bubble)を観察するには、非常に強い光を必要とする。粘度は23℃にて30~36ガードナーホルツ(Gardner Holdt)秒にすべきである。得られた結果がこの範囲内から外れる場合、第2回目のホルムアルデヒドを添加するときに調節する必要がある。

【0037】2回目のホルムアルデヒドの投入がすべて終了すると、混合物を10分間攪拌し、試料を取り出し、粘度を調べる。粘度は45~85秒となるようにする。粘度がこの範囲内でない場合、さらにホルムアルデヒド又はレゾルシノールを添加し、終点(endpoint)が許容範囲内に入るようにする。終点の理想的な値は63秒である。

【0038】反応器のバルブを大気蒸留にセットし、110℃の温度に達するまで大気蒸留を続ける。反応器の温度が110℃に達すると、p-トルエンスルホン酸を加える。次に、スチレンを流れ方向に、1時間かけて添加する。スチレンの添加中、蒸留を継続して行なう。水スチレン共沸混合物から水を取り除き、スチレンは維持する。温度が140℃に達すると、140~145℃の温度で30分

間保持する。

【0039】釜容器を真空蒸留に切り替える。釜容器はゆっくりと時間をかけて真空にする。真空度が進むにつれて、温度が降下して樹脂は発泡する。なお真空速度は、温度が125℃以下まで降下しないように、また樹脂が蒸気ラインに発泡しないように、コントロールしながら行なう。発泡が終わると、真空度を高め、少なくとも95%又は715mmHg以上のほぼ完全な真空状態を維持する。吸引速度が速すぎると、樹脂は蒸気ヘッダーやコンデンサーの中に引き込まれ、コンデンサーを詰らせる。

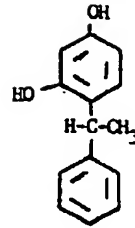
【0040】温度が160℃に達すると、真空状態を解除し、釜容器を空にする。次に、得られた樹脂をフレーキングし、粉碎して約1/4インチ程度の小片にする。

【0041】本発明の実施例を以下に示す。

【0042】【実施例1】440.4グラムのレゾルシノールをフラスコに入れ、125℃まで加熱した。0.8グラムのp-トルエンスルホン酸を添加し、10分間混合した。145グラムのスチレンをフラスコの流れ方向に約1時間かけて加えた。全てのスチレンの投入が終わってから、温度を125~135℃に1時間維持した。220グラムの37%ホルムアルデヒド溶液を反応器の流れ方向に、100~125℃の温度で30分間かけて加えた。ホルムアルデヒドの添加が終わってから、混合物を15分間環流した。次に、0.2グラムの50%水酸化ナトリウム溶液を添加し、145℃まで大気蒸留を行ない、水を除去した。次に真空状態にして蒸留を160℃まで続けた。160℃の温度に達すると、真空状態を解除し、フラスコを空にした。得られた樹脂の軟化点(softening point)は123℃、水分含有量(moisture content)は0.2%であった。自由レゾルシノールは3.4%であった。レゾルシノールとスチレンを上記の要領にて反応させて作ったコンパウンドを、赤外線(IR)及び陽子磁気共鳴(Proton Magnetic Resonance)(NMR)法によって調べたところ、化3で示される構造を有することが\*

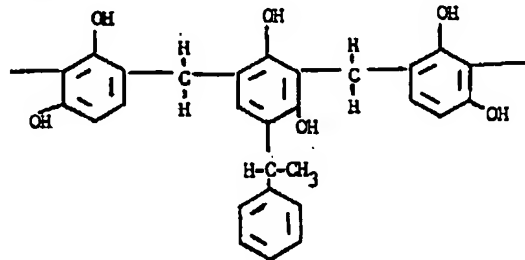
\*判った。

【化3】



前述した製造法の生成物として得られたノボラック樹脂コンパウンドを、赤外線(IR)及び陽子磁気共鳴(NMR)法で分析したところ、化4で示される構造が繰り返されていることが判った。

【化4】



この結果から、得られた樹脂は、シリカ/ブラック天然ゴムコンパウンドと評価された。対照コンパウンド(control compound)は、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂を含んでいなかった。RF樹脂は、インドスベックケミカルコーポレイション(アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピッツバーグ)が市販しているもので、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂ゴムのキュア剤である。レオメータ(Rheometer)キュア、硬度、引張り力、粘着力及び発煙特性を評価した。この試験結果を表1に示す。

【表1】

特性/試験	対照 (control)	R F 樹脂	実施例 1 製品
レオメータキュア (ASTM D-2084)			
MH (lbs.)	97.3	41.2	97.6
ML (lbs.)	8.8	13.0	12.9
t <sub>0.2</sub> (加熱時間)(min.)	5.0	2.8	3.5
t <sub>90</sub> (キュア時間)(min.)	15.3	32.5	39.0
引張試験 (ASTM D-412)			
300%モジュラス (psi)	1509	1687	1719
極限伸び (%)	3809	2964	3178
粘着力 (ASTM D-2229)			
BF-48ワイヤ (低鋼 63.5%鋼、4.9g/kgめっき)			
時効なし (Unaged)	243 (70)	299 (90)	310 (90)
スチーム (24hrs.)	243 (70)	258 (70)	247 (70)
温度 (14日)	223 (10)	238 (70)	265 (70)
発煙性 (250℃)	視覚で検出されず	視覚で検出された	視覚で検出されず

【0043】【実施例2】440グラムのレゾルシノールをフラスコに入れ、120~130℃まで加熱した。0.7グラ

ムのp-トルエンスルホン酸を添加し、120~130℃の温度で10分間混合した。220.4グラムの37%ホルムアルデ

ヒド溶液を1時間かけて加えた。全てのホルムアルデヒドを投入し終わると、フラスコを大気蒸留にセットし、温度が140℃に達するまで、大気蒸留を行なった。反応器の温度が140℃に達すると、145.3グラムのスチレンを流れ方向に90分間かけて添加した。温度は135~140℃の温度に維持し、全てのスチレンを添加した後に140~150℃の温度に1時間保持した。フラスコは次に真空蒸留に\*

\*切り替えた。温度が160℃に達すると、真空状態を解除し、フラスコを空にした。得られた樹脂の軟化点は122℃、水分含有量は0.05%であった。自由レゾルシノールは5.4%であった。実施例1の生成物にしたのと同じ試験を、本実施例における生成物についても行なった。その試験結果を表2に示す。

【表2】

特性/試験	対照 (control)	R F樹脂	実施例1 製品
レオメータキュア (ASTM D-2084)			
MH (lbs.)	38.2	39.3	38.4
ML (lbs.)	8.7	11.2	11.0
t = 2 (加熱時間)(min.)	5.3	2.5	2.5
t = 90 (キュア時間)(min.)	15.5	34.5	39.0
引張試験 (ASTM D-412)	1427	1651	1689
300%モジュラス (psi)	3759	3190	3290
極限伸び (%)	700	600	600
粘着力 (ASTM D-2229)			
BV-49ワイヤ (低炭 63.5%銅、4.9g/kgめっき)			
時効なし	214(70)	324(95)	307(90)
スチーム (24hrs., 120℃)	221(90)	237(80)	235(65)
湿度 (14日, 70℃, 95%)	199(80)	217(80)	190(75)
発煙性 (250℃)	視覚で検出されず	視覚で検出された	視覚で検出されず

【0044】【実施例3~6】実施例3~6では、スチレンの使用量だけを変えて、それ以外は実施例1と全く同じようにして実施した。各実施例におけるスチレンの使用量を表3に示す。自由レゾルシノールのパーセンテージ、及び得られた樹脂の軟化点を測定し、その結果を表3に示す。

【表3】

実施例	スチレン(g)	自由レゾル シノール(%)	軟化点(℃)
3	0.0	13.5	126.6
4	145.0	3.4	125.9
5	184.8	3.1	124.7
6	206.8	1.1	121.5

【0045】【実施例7~9】実施例7~9では、レゾルシノールを440.4グラム、p-トルエンスルホン酸を0.8グラム、37%ホルムアルデヒド溶液を204グラム、水酸化ナトリウムを0.3グラム用い、スチレンは表4に示す量を用い、それ以外は実施例1と同じ要領にて行なった。自由レゾルシノールのパーセンテージ及び生成樹脂の軟化点を表4に示す。

【表4】

実施例	スチレン(g)	自由レゾル シノール(%)	軟化点(℃)
7	0.0	15.5	114.8
8	145.0	7.9	112.6
9	224.0	2.6	112.0

【0046】【実施例10~15】実施例10~15では、スチレンの使用量だけを変えて、それ以外は実施例2と同じようにして実施した。各実施例におけるスチレンの使用量を表5に示す。自由レゾルシノールの割合、及び得られた樹脂の軟化点を測定し、その結果を表5に示す。

【表5】

実施例	スチレン(g)	自由レゾル シノール(%)	軟化点(℃)
10	0.0	13.5	126.6
11	60.0	9.0	127.4
12	79.2	7.4	124.8
13	110.0	5.4	122.6
14	145.2	2.6	118.7
15	149.2	1.7	117.0

【0047】【実施例16~18】実施例16~18では、レゾルシノールを440.9グラム、p-トルエンスルホン酸を0.8グラム、37%ホルムアルデヒド溶液を204.0グラム、50%水酸化ナトリウムを0.3グラム用い、スチレンは表6に示す量を用い、それ以外は実施例2と同じ要領にて行なった。自由レゾルシノールのパーセンテージ及び得られた樹脂の軟化点を表6に示す。

【表6】

実施例	スチレン(g)	自由レゾル シノール(%)	軟化点(℃)
16	0.0	15.5	114.8
17	88.0	9.1	112.3
18	158.4	3.6	109.4

【0048】〔実施例19〕反応器に198ポンドのレゾルシノールを加え、120～130℃まで加熱した。次に、0.3ポンド(147グラム)のp-トルエンスルホン酸を同じように加えて、120～130℃の温度で10分間混合した。次に72.7ポンドのスチレンを反応器の流れ方向に加えた。反応は発熱反応であり、その温度コントロールはスチレンの添加量により行なった。添加時間は約1時間であった。温度は125～135℃に維持して反応を行なわせ、全てのスチレンを添加し終えてから、135～145℃の温度で1/2時間保持した。89.4ポンドの37%ホルムアルデヒド溶液を反応器の流れ方向に加えた。反応は発熱反応であり、その温度コントロールはホルムアルデヒドの添加量によって行なった。反応器の温度は135℃を越えないようにした。ホルムアルデヒドの添加時間は約2時間であった。全てのホルムアルデヒドを添加し終えてから、混合物を15分間環流させた。次に、RM-441の80%溶液を27.5ポンド、反応器の流れ方向に投入した。添加時間は約1/2時間であった。さらに11.4ポンドの37%ホルムアルデヒド溶液を反応器の流れ方向に添加した。添加時間は約1/2時間であった。ホルムアルデヒドを全て添加し終えてから、混合物を1/4時間環流させた。次に、2ポンドの50%水酸化ナトリウムを添加し、反応器のバルブを大気蒸留にセットした。大気蒸留は145℃の温度に達するまで続けて行なった。次に、釜容器を真空蒸留に切り替えた。真空状態にする際、温度が125℃より下がらないように、また樹脂が蒸気ライン中に発泡しないように真空速度をコントロールしながら行なった。温度が160℃に達すると、真空状態を解除し、釜容器を空にした。幾つかのバッチから得た樹脂は、軟化点が117～123℃、水分含有量が0.7%であった。40%水性アルコール溶液のpHは、5.0～6.0であった。自由レゾルシノールは2.5～3.5%であった。

【0049】〔実施例20〕9.7ポンドの水を反応器に加えた後、コマーシャルベース(technical grade)のレゾルシノールを185.2ポンド添加した。なお、50ポンド添加する毎に、添加を停止し、攪拌器を軽く作動させてレゾルシノールと水を混合し、その後に添加を続けて行なった。次に、RM-441の80%溶液を25.7ポンド、反応器に添加して、混合物を100～120℃まで加熱した。次に、89.4ポンドのホルムアルデヒド溶液を反応器の流れ方向に添加した。反応は発熱反応であり、その温度コントロールはホルムアルデヒドの添加量により行なった。反応器の温度は135℃を越えないようにした。ホルムアルデヒドの添加時間は2乃至2-1/2時間の範囲であった。全てのホルムアルデヒドを添加し終えてから、10分間混合し、試料を取り出して粘度を調べた。粘度は23℃の温度で30～36秒であった。更に4.7ポンドの37%ホルムアルデヒド溶液を流れ方向に添加した。2回目のホルムアルデヒドを全て添加し終えてから、混合物を10分間攪拌した。試料を取り出して、粘度を調べた。粘度は45～85秒

であった。反応器のバルブを大気蒸留にセットした。大気蒸留は100℃の温度に達するまで続けて行なった。反応器の温度が110℃に達すると、1.2ポンドのp-トルエンスルホン酸を加えた。83.3ポンドのスチレンを流れ方向に、1時間に亘って添加した。スチレンの添加中、蒸留を継続し、水を除去する間、スチレンを水スチレン共沸混合物から回収した。温度が140℃に達すると、反応温度を140～145℃にして30分間保持した。釜容器を真空蒸留に切り替えた。真空状態にする際、温度が125℃より下がらないように、また樹脂が蒸気ライン中に発泡しないように真空速度をコントロールしながら行なった。温度が160℃に達すると、真空状態を解除し、釜容器を空にした。得られた樹脂は、軟化点が117～128℃、水分含有量が0.7%であった。50%水性アルコール溶液のpHは、5.0～6.0であった。自由レゾルシノールは2.5～3.5%であった。

【0050】〔実施例21〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に420.0グラムのレゾルシノールを加えて120～130℃の温度まで加熱した。次にp-トルエンスルホン酸(1.45グラム)を120℃の温度で加え、5分間混合した。280.0グラムのスチレンを、熔融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間かけて加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。スチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に60～90分間維持した。次に、210.0グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、95～120℃の温度にて60～90分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加した。反応混合物を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、40.0グラムの追加のレゾルシノールと、52.5グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、減圧して水を除去した。得られた樹脂の軟化点は102.6℃であった。

【0051】〔実施例22〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に420.0グラムのレゾルシノールを加えて120～130℃の温度まで加熱した。次にp-トルエンスルホン酸(1.45グラム)を120℃の温度で加え、5分間混合した。360.0グラムのスチレンを、熔融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間かけて加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。スチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に60～90分間維持した。次に、210.0グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、95～120℃の温度にて60～90分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加した。反応混合物を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、40.0グラムの追加のレゾルシノールと、51.5グラムの固体RM-441を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、減圧して水を除去

した。得られた樹脂の軟化点は105.4℃であった。

【0052】〔実施例23〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて120～130℃の温度まで加熱した。次にp-トルエンスルホン酸(2.0グラム)を120℃の温度で加え、5分間混合した。458.3グラムのスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間かけて加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。スチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に60～90分間維持した。次に、194.6グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、95～120℃の温度にて60～90分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加した。反応混合物を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、20.0グラムの追加のレゾルシノールと、55.0グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、1.0%の50%水性水酸化ナトリウム溶液を添加し、次に減圧して水を除去した。得られた樹脂の軟化点は99℃であった。

【0053】〔実施例24〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて120～130℃の温度まで加熱した。次にp-トルエンスルホン酸(3.0グラム)を120℃の温度で加え、5分間混合した。次に、625.0グラムのスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。スチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に60～90分間維持した。次に、162.2グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、95～120℃の温度にて60～90分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加した。反応混合物を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、20.0グラムの追加のレゾルシノールと、55.0グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、1.5グラムの50%水酸化ナトリウム溶液を添加し、次に減圧して水を除去した。得られた樹脂の軟化点は86.4℃であった。

【0054】〔実施例25〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて120～130℃の温度まで加熱した。次にp-トルエンスルホン酸(2.0グラム)を125℃の温度で加え、5分間混合した。236.4グラムの4-メチルスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間かけて加えた。4-メチルスチレンの添加中、反応混合物の温度を125～145℃に維持した。4-メチルスチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に60～90分間維持した。次に、194.6グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、90～110℃の温度にて60～90分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加した。反応混合物

を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、55.0グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、減圧して溶剤を除去した。得られた樹脂の軟化点は110.1℃であった。

【0055】〔実施例26〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に220.0グラムのレゾルシノール、2.0グラムのp-トルエンスルホン酸及び300.0グラムのトルエンを加えた。次に、釜容器の内容物を加熱して環流させ、94.6グラムのアルファ-メチルスチレンをゆっくりと60～90分間かけて添加した。アルファ-メチルスチレンを全部添加し終えてから、反応混合物をこの温度にて、更に30分間維持した。次に、105.4グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、30～60分間かけてゆっくりと釜容器の中に添加し、環流させた。反応混合物を更に15～30分間環流させた。この環流が終わってから、26.5グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、反応を更に60分間継続させた。最後に、減圧して溶剤を除去した。得られた樹脂の軟化点は116.4℃であった。

【0056】〔実施例27〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に488.7グラムの3,5-ジメチルフェノールを加えて、120～130℃まで加熱した。次に、p-トルエンスルホン酸(3.0グラム)を添加し、125℃の温度で5分間混合した。次に208.4グラムのスチレンを、溶融状態の3,5-ジメチルフェノールの流れ方向に、約90分間に亘って加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。全てのスチレンを添加し終えてから、この温度でさらに60～90分間保持した。次に、100.0グラムのメタノールを加え、次に210.8グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、80～110℃の温度で60～90分間に亘って反応釜容器の中にゆっくりと加えた。反応混合物を更に15～30分間保持して環流させた。この環流を終えると、1.5グラムの50%水性水酸化ナトリウム溶液を添加した。最後に、圧力を低下させて溶剤を除去した。得られた樹脂の軟化点は60.3℃であった。

【0057】〔実施例28〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて、120～130℃まで加熱した。次に、2.0グラムのp-トルエンスルホン酸を加えて、120℃の温度で5分間混合した。次に84.1グラムの4-ビニルピリジンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間に亘って加えた。ビニルピリジンの添加中、反応混合物の温度を120～130℃に維持した。全てのビニルピリジンを添加し終えてから、反応混合物をこの温度でさらに60～90分間保持した。次に、163.0グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を、95～120℃の温度で60～90分間に亘って反応釜容器の中にゆっくりと加えた。反応混合物

を更に60分間保持して環流させた。最後に、圧力を低下させて水を除去した。得られた樹脂の軟化点は105.9℃であった。

【0058】〔実施例29〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて、120～130℃まで加熱した。次に、4.0グラムのp-トルエンスルホン酸を加えて、120℃の温度で5分間混合した。次に166.6グラムのスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間に亘って加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。全てのスチレンを添加し終えてから、反応混合物をこの温度でさらに60～90分間保持した。次に、151.0グラムのアセトン、70～90℃の温度で90～120分間かけて反応釜容器の中にゆっくりと加えた。反応混合物を更に180分間保持して環流させた。最後に、圧力を低下させて水を除去した。得られた樹脂の軟化点は50℃よりも低かった。

【0059】〔実施例30〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて、120～130℃まで加熱した。次に、3.0グラムのp-トルエンスルホン酸を加えて、120℃の温度で5分間混合した。次に166.6グラムのスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間に亘って加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。全てのスチレンを添加し終えてから、反応混合物をこの温度でさらに60～90分間保持した。次に、58.1グラムのアセトン、70～90℃の温度で60～90分間に亘って反応釜容器の中にゆっくりと加えた。アセトンの添加後、129.7グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を90～110℃の温度で60～90分間添加する前に、反応混合物を更に60分間保持して環流させた。反応混合物は更に30分間、再び環流させた。この後、55.0グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、さらに60分間攪拌を続けて行なった。最後に、1.5グラムの50%水性水酸化ナトリウム溶液を添加し、圧力を低下させながら水を除去した。得られた樹脂の軟化点は92℃であった。

【0060】〔実施例31〕2リットルの反応釜容器に、攪拌器、温度計、環流コンデンサー及び追加ファンネルを設け、この容器内に440.0グラムのレゾルシノールを加えて、120～130℃まで加熱した。次に、1.5グラムのp-トルエンスルホン酸を加えて、120℃の温度で5分間混合した。次に125.0グラムのスチレンを、溶融状態のレゾルシノールの流れ方向に、約90分間に亘って加えた。スチレンの添加中、反応混合物の温度を115～135℃に維持した。全てのスチレンを添加し終えてから、反応混合物をこの温度でさらに60～90分間保持した。次に、229.1グラムの50%水性アセトアルデヒド溶液を、80～110℃の温度で60～90分間に亘って反応釜容器の中に

ゆっくりと加えた。反応混合物を更に15～30分間保持して環流させた。この後、55.0グラムの80%水性RM-441溶液を直ちに添加し、さらに60分間攪拌を続けて行なった。最後に、0.7グラムの50%水性水酸化ナトリウム溶液を添加し、圧力を低下させながら水を除去した。得られた樹脂の軟化点は88.3℃であった。

【0061】〔実施例32〕500mLの反応釜容器の中に、110グラムのレゾルシノール及び48.6グラムの37%水性ホルムアルデヒド溶液を加え、5.0時間環流させた。環流を終えてから、減圧し、135℃の温度で水を蒸留した。得られた樹脂の軟化点は103℃であった。

【0062】〔実施例33〕黒色の天然ゴムコンパウンドを3段階で作り、粘着力、生成樹脂の補強効果を調べた。基本的なコンパウンドの成分組成を表7に示す。

〔表7〕

強化試験及び粘着力試験に使用されたゴムコンパウンド

マスターバッチ	重量部
天然ゴム SMRCY60	100.0
BAF ブラック N-326	55.0
酸化亜鉛	8.0
ステアリン酸	1.2
N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン	2.0
重合1,2-ジヒドロ-2,1,4-トリメチルキノリン	1.0
N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド	0.2
レゾルシノール樹脂	9.5
ナフテン酸コバルト(12%)	0.83
不溶解イオウ(80%)	4.69
N-ブチル-2-ベンゾチオゾールスルフェンアミド	0.60
メチレン給体	2.5
ヘキサメトキシメチルメラミン(65% HMMM)	

第1の段階で、黒色のマスターバッチをサイズ3のパンバリーミキサーの中で、ダンプ温度の143℃まで混合し、厚さ10mmのシートを形成した。第2段階では、各コンパウンドに対して、適量の黒色のマスターバッチを、118～124℃の温度にて2ロールの実験室用ミル上で、所定レベルのレゾルシノール樹脂及びコバルトコンパウンドと混合させた。コンパウンドはシート状に形成され、冷却した。第3段階では、90～110℃にて、2ロールミルを用いて、イオウ、促進剤及び適量のHMMMをコンパウンドに添加した。コンパウンドは、試験を行なう前に、一定の室温23℃及び相対湿度中で、一晚中時効処理した。各コンパウンドのキュア特性は、149℃におけるモンサント100レオメータ(Monsanto 100 Rheometer)を用いて求められ、ASTM D2084-81方法によれば、1アーク及び1.67Hzであった。キュアリング後のゴム試料に対す



るレオメータのキュアデータ、粘着力データ及び動的機械データを表8に示している。

\*

ゴムコンパウンド特性

特性/試験	対照樹脂 (実施例32)	樹脂 (実施例21)	樹脂 (実施例22)
レオメータキュア (ASTM D-2084)			
MH (in-lbs.)	52.3	58.9	54.7
ML (in-lbs.)	9.1	8.8	8.5
ts 2 (min.)	9.5	3.9	3.8
t' 90 (min.)	14.2	16.8	16.8
引張試験 (ASTM D-412)			
時効なし:			
200%モジュラス (psi)	1270	1292	1398
引張り強度 (psi)	932	954	8617
極限伸び (%)	452	475	468
熱時効: (100°C, 3日)			
200%モジュラス (psi)	1168	1121	1131
引張り強度 (psi)	1828	1613	1716
極限伸び (%)	162	144	157
粘着力 (ASTM D-2220) lbs. (%ゴムカバー (rubber coverage))			
7x4x0.175mmワイヤ (83.5%銅、4.9g/kgめっき)			
時効なし	279(89)	284(89)	261(85)
スチーム (24hrs., 120°C)	244(90)	284(95)	277(90)
湿度 (21日, 85°C, 95%RH)	229(90)	248(90)	252(90)
動的機械的性質			
(キュアリング150°C, t' 90)			
(レオメータの機械的スペクトロメータ 800.1.0Hz, RT)			
0.2%歪における G' (MPa)	31.87	40.13	35.82
2.0%歪における G'' (MPa)	38.60	45.66	41.55

このデータ結果から明らかなように、本発明の樹脂は、キュアリング後のゴムコンパウンドの機械的特性を改善しており、かつ、粘着力についても、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂と同等の特性を維持している。

【0063】幾つかの実施例を参照して本発明を説明したが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではな

く、特許請求の範囲によって規定される。

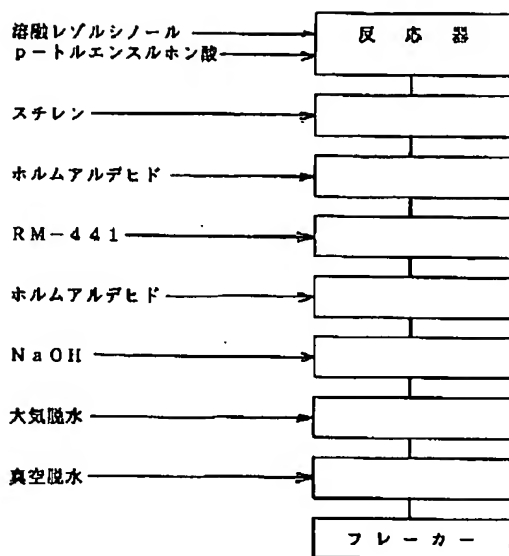
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の望ましい実施例のプロセスを示すフローチャート図である。

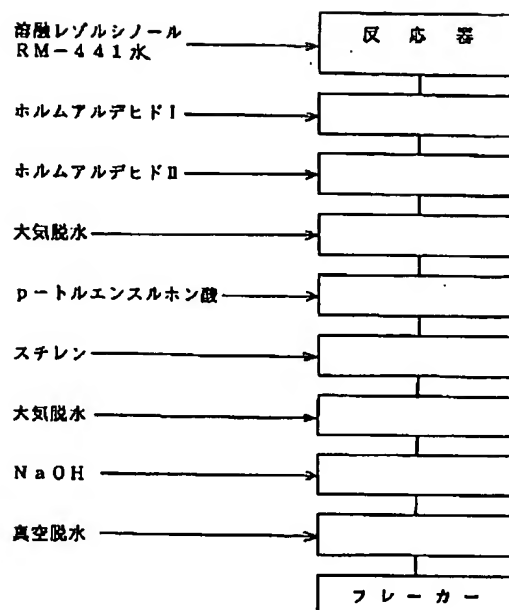
【図2】本発明の他の実施例のプロセスを示すフローチャート図である。



【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年12月20日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

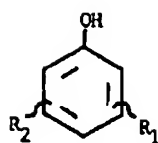
【請求項1】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体化合物を有するゴム組成物において、フェノールノボラック樹脂を使用し、該樹脂は、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される1又は2以上の化合物でアラルキレートしたフェノール基を10モル%以上有していることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【請求項2】 フェノールノボラック樹脂は、フェノール基の25〜75モル%がアラルキレートされている請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体化合物、及び(3)フェノールノボラック型メチレン受容体化合物を有するゴム組成物であって、該メチレン受容体コン

パウンドは、化1で表わされる1又は2以上のフェノールコンパウンドとの反応によって作られ、前記化1中、R1及びR2は、H、OH、NH<sub>2</sub>、1〜12炭素原子のアルキル、OCOR<sub>3</sub>又はOR<sub>3</sub>からなる群から独立して選択されるものであり、ここで、R<sub>3</sub>は1〜12炭素原子のアルキル基又はアリール基であり、又はR1及びR2が第2のアリール環を形成する場合、化1のコンパウンドはアルデヒド又はケトンを有するベータ-ナフトールであって、アルデヒド又はケトンは、ホルムアルデヒド、メチルホルムアセト、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ピュートルアルデヒド、クロタンアルデヒド、シナムアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール、アセトン及びメチルエチルケトンからなる群から選択されるようにしたゴム組成物において、化1のフェノールコンパウンドの少なくとも10モル%は、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される1又は2以上の化合物でアラルキレートしたことを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【化1】



【請求項4】 化1のフェノールコンパウンドは、フェノール基の25～75モル％がアラルキレートされている請求項3に記載の組成物。

【請求項5】 化1のフェノールコンパウンドは、スチレンでアラルキレートしている請求項3に記載の組成物。

【請求項6】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体コンパウンド、及び(3)レゾルシノールホルムアルデヒド又はフェノールレゾルシノールホルムアルデヒドノボラック樹脂を有するメチレン受容体コンパウンドを有するゴム組成物において、フェノール又はレゾルシノールの10モル％以上が、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される1又は2以上のコンパウンドでアラルキレートしていることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【請求項7】 フェノール又はレゾルシノールの25～75

モル％がアラルキレートされている請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 (1)天然ゴム、合成ゴム又はその組合せの中から選択されるゴム成分、(2)加熱するとホルムアルデヒドを生成するメチレン給体コンパウンド、及び(3)レゾルシノールホルムアルデヒドノボラック樹脂からなるメチレン受容体コンパウンドを有するゴム組成物において、10モル％以上のレゾルシノールが、スチレン、アルファメチルスチレン、ベータメチルスチレン、p-メチルスチレン、アルファクロロスチレン、ジビニルベンゼン及びビニルナフタリンから成る群から選択される1又は2以上のコンパウンドでアラルキレートされていることを特徴とする加硫用ゴム組成物。

【請求項9】 レゾルシノールの25～75モル％はアラルキレートされている請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 レゾルシノールホルムアルデヒドノボラック樹脂は、レゾルシノールのホルムアルデヒドに対するモル比が、1:0.7乃至1:0.5の範囲である請求項8に記載の組成物。

【請求項11】 メチレン給体は、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、エーテル化メチロールメラミン及びエステル化メチロールメラミンからなる群から選択される請求項1、3、6又は8の何れかに記載の組成物。

フロントページの続き

(72)発明者 アレックス ピーターソン、ジュニア  
アメリカ合衆国 15239 ペンシルベニア、  
ピッツバーグ・サン バレイ ドライブ  
464

(72)発明者 ロバート エム. ラマース  
アメリカ合衆国 44094 オハイオ、ウイ  
ラビー ヒルズ・パー レイン 2260  
(72)発明者 リチャード ティー. フード  
アメリカ合衆国 15668 ペンシルベニア、  
マリズビル・マーガレッタ ドライブ  
5361